

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-032675
(43)Date of publication of application : 08.02.1994

(51)Int.CI. C04B 38/00
B01D 39/20
C04B 38/04

(21)Application number : 04-209453 (71)Applicant : N E CHEMCAT CORP
(22)Date of filing : 15.07.1992 (72)Inventor : MASUDA HIDEKI
NISHIO KAZUYUKI
BABA NORINAGA

(54) PRODUCTION OF POROUS METAL OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a improved method for producing a porous metal oxide having fine pores.

CONSTITUTION: An anodized aluminum coating film or a porous glass is used as a mold and a polymerizable monomer is charged into the mold. The charged monomer is polymerized to form a polymer and the mold is dissolved and removed so as to form a negative polymer mold. A metal oxide sol is permeated into the resultant negative polymer mold and gelled so as to form a metal oxide. The negative polymer mold is then dissolved and removed, thus producing the objective porous metal oxide having fine pores at least partly showing the same shape as that of the fine pores of the mold.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3004127

[Date of registration] 19.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-32675

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

| | | | | |
|----------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 04 B 38/00 | 304 | Z | | |
| B 01 D 39/20 | | D | | |
| C 04 B 38/04 | | B | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21)出願番号 特願平4-209453

(22)出願日 平成4年(1992)7月15日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年3月19日 社
団法人電気化学協会発行の「電気化学協会第59回大会講
演要旨集」に発表

(71)出願人 000228198

エヌ・イーケムキャット株式会社
東京都港区浜松町2丁目4番1号

(72)発明者 益田 秀樹

東京都八王子市別所2-13-210

(72)発明者 西尾 和之

東京都日野市程久保8-39-6

(72)発明者 馬場 宜良

東京都八王子市南大沢5-9-2-102

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54)【発明の名称】金属酸化物多孔体の製造方法

(57)【要約】

【目的】微細孔を有する金属酸化物多孔体の改善された製造方法を提供する。

【構成】母型としてアルミニウム陽極酸化皮膜又はボーラスガラスを用い、母型に重合性单量体を充填し、それを重合して重合体を生成し、母型を溶解除去して重合体ネガ型を作製し、この重合体ネガ型に金属酸化物ゾルを浸透させ、これをゲル化して金属酸化物を生成し、ネガ型を溶解除去することにより、母型の微細孔と少なくとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属酸化物多孔体を製造する。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 アルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜を、該微細孔が単量体で少なくとも部分的に充填されているように単量体で被覆し、該単量体をその場で重合して重合体を生成し、該重合体を溶解除去することなく、該アルミニウム及び該アルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去して、該アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と少なくとも部分的に同一の形状の重合体部分を有する重合体を生成し、該重合体に金属酸化物ゾル溶液を浸透させ、該金属酸化物ゾルから加水分解反応によるゲル状態を経て金属酸化物を生成し、該金属酸化物を溶解除去することなく該重合体を溶解除去することを特徴とする、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と、少なくとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属酸化物多孔体の製造方法。

〔請求項2〕 微細孔を有するポーラスガラスを、該微細孔が単量体で少なくとも部分的に充填されているように単量体で被覆し、

該単量体をその場で重合して重合体を生成し、該重合体を溶解除去することなく、該ポーラスガラスを溶解除去して、該ポーラスガラスの微細孔と少なくとも部分的に同一の形状の重合体部分を有する重合体を生成し、

該重合体に金属酸化物ゾル溶液を浸透させ、該金属酸化物ゾルから加水分解反応によるゲル状態を経て金属酸化物を生成し、該金属酸化物を溶解除去することなく、該重合体を溶解除去することを特徴とする、ポーラスガラスの微細孔と、少なくとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属酸化物多孔体の製造方法。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕 本発明は、金属酸化物多孔体の製造方法に関する。

〔0002〕 より詳細には、本発明はアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔またはポーラスガラスの微細孔と少なくとも部分的に同一形状の微細孔を有する金属酸化物多孔体の製造方法に関する。

〔0003〕 本発明の利用分野として、精密濾過用フィルター、触媒およびその担体、センサー、電極、酵素担体、培養培地等が挙げられる。

〔0004〕

〔従来技術〕 従来、微細孔を有する金属酸化物多孔体を製造する方法として、

- 1) 金属酸化物粉末を焼結する方法、
- 2) 二成分系ガラスの分相を利用し、特定成分を選択的に溶解除去し、それ以外の酸化物成分を残す方法、等が知られている。

〔0005〕 しかしながら、従来の方法は利用できる金

属酸化物の種類も限定されており、一般に高価な装置と多大な労力を必要とする。

〔0006〕 さらに従来方法では、細孔径が数ミクロン以上で不均一な細孔径を有しており、平行した独立孔を得ることは困難であった。

〔0007〕

〔発明が解決しようとする課題〕 本発明は、微細孔を有する金属酸化物多孔体のより改善された製造方法を提供することを目的とする。

〔0008〕

〔課題を解決するための手段〕 上記目的は、本発明に従い、(a) アルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜を、該微細孔が単量体で少なくとも部分的に充填されるように、該単量体で被覆し、(b) 該単量体を、その場で重合して重合体を生成し、(c) 該重合体を溶解除去することなく、該アルミニウムおよび該アルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去して、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と、少なくとも部分的に同一形状の重合体部分を有する重合体を生成し、(d) 該重合体に金属酸化物ゾル溶液を浸透させ、(e) 該金属酸化物ゾルから加水分解反応によるゲル状態を経て金属酸化物を生成し、(f) 該金属酸化物を溶解除去することなく、該重合体を溶解除去することを特徴とする、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と、少なくとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属酸化物多孔体の製造方法により解決される。

〔0009〕 また、上記目的は、本発明に従い、(a) 微細孔を有するポーラスガラスを、該微細孔が単量体で少なくとも部分的に充填されるように該単量体で被覆し、(b) 該単量体をその場で重合して重合体を生成し、(c) 該重合体を溶解除去することなく該ポーラスガラスを溶解除去してポーラスガラスの微細孔と、少なくとも部分的に同一形状の重合体部分を有する重合体を生成し、(d) 該重合体に金属酸化物ゾル溶液を浸透させ、(e) 該金属酸化物ゾルから加水分解反応によるゲル状態を経て金属酸化物を生成し、(f) 該金属酸化物を溶解除去することなく、該重合体を溶解除去することを特徴とする、ポーラスガラスの微細孔と、少なくとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属酸化物多孔体の製造方法により解決される。

〔0010〕 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

〔0011〕 A. アルミニウム陽極酸化皮膜を用いる方法(方法A)

本発明で用いるアルミニウム上の微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜は、硫酸、磷酸あるいは磷酸等の水溶液中でアルミニウムを陽極酸化することにより容易に得られる。

〔0012〕 陽極酸化皮膜内に形成される細孔は、微小均一で、実質的に互いに平行で、ほぼ等間隔に分布して

いる。細孔の孔径、長さ、間隔等は、使用する電解液、対極間電圧、液温等の電解条件により制御される。

【0013】電解条件を制御することによって、例えば0.005~0.5ミクロンの孔径、0.05~500ミクロンの孔の長さ、および0.05~0.5ミクロンの孔間隔を有する孔径および孔間隔の削ったアルミニウム陽極酸化皮膜を得ることが可能である。

【0014】アルミニウム陽極酸化皮膜の孔径は、アルミニウム陽極酸化皮膜をエッティング処理することにより、拡大することができる。

【0015】エッティング処理は、例えば磷酸水溶液中にアルミニウム陽極酸化皮膜を浸漬することにより行うことができる。

【0016】エッティング処理は、必要に応じて適宜行うことができる。

【0017】本発明においては、例えば図1に示すように、微細孔3を有するアルミニウム1上のアルミニウム陽極酸化皮膜2(母型)を、該微細孔が単量体4で少なくとも部分的に充填されるように該単量体で被覆する(図2)。

【0018】本発明においては、実質的にすべての微細孔が単量体で充填されていてもよいし、微細孔のあるものが充填され、他のものが充填されていてもよいし、個々の微細孔が部分的に、例えば微細孔の容積の3分の1ないし、3分の2が充填されていてもよい。

【0019】本発明において使用することができる単量体は、その単量体を重合したときに生成する重合体を溶剤、例えば有機溶剤で溶解することができるものである。

【0020】本発明において使用することができる単量体の例として、ビニル単量体、例えばアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチルのようなアクリル系単量体、例えばスチレンのようなビニル芳香族化合物を挙げることができる。

【0021】開環重合する単量体、例えばε-カプロラクタムを用いることもできる。

【0022】単量体の充填は、公知のいかなる方法を用いて行ってもよく、例えば単量体および重合開始剤の混合物を減圧雰囲気下でアルミニウム陽極酸化皮膜上に滴下して、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔に単量体を浸透させ、さらにアルミニウム陽極酸化皮膜上に実質的な厚さ、例えば0.05ミクロン以上の厚さの単量体の層を形成させることによって行うことができる。

【0023】本発明で使用する単量体は公知の方法で重合することができる。

【0024】本発明で使用するビニル単量体は、公知の開始剤、例えば過酸化ベンゾイルのような有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物を用いて重合してもよく、また、紫外線のような放射線を照射してもよい。

【0025】重合は、減圧下、大気圧下、加圧下のいずれにおいて行ってもよく、重合を促進するために加熱してもよい。

【0026】本発明においては、単量体をその場で重合させた後、重合体を溶解除去することなく、アルミニウムおよびアルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去する。

【0027】例えば、地金アルミニウムを飽和昇こう液で溶解し、つづいて陽極酸化皮膜を磷酸・クロム酸混合溶液中に溶解除去することができる。

【0028】また、例えば、カ性ソーダ水溶液にて、地金アルミニウムおよび陽極酸化皮膜を溶解することができる。これにより、陽極酸化皮膜の微細孔と同一形状の重合体部分を有する重合体(ネガ型)が得られる(図3)。

【0029】本発明においては、重合体の細孔にゾル・ゲル法によって金属酸化物を生成する。

【0030】ゾル・ゲル法による金属酸化物の生成は、公知の方法で、例えば目的とする金属アルコキシド溶液を加水分解することによって行うことができる。

【0031】ゾル・ゲル法による金属酸化物多孔体は図4に示す段階で終了することもできるし、図5で示す段階で終了することもできる。

【0032】重合体の溶解除去は、例えば有機溶剤を用いて行うことができる。

【0033】重合体がポリメタクリル酸メチルの場合には、有機溶剤としてケトン類、例えばアセトンを用いることができる。

【0034】以上説明したとおり、本発明により、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と実質的に同一の形状の微細孔を有する金属酸化物多孔体を得ることができる(図6および図7)。

【0035】本発明(方法A)によって得られる金属酸化物多孔体は、細孔径および細孔間隔の変動が小さく、かつ実質的に互いに平行で独立しているまっすぐな微細孔を有する。

【0036】B. ポーラスガラス(多孔質ガラス)を用いる方法(方法B)

本発明で用いるポーラスガラスは、孔径および孔間隔の変動が少なく、しかも屈曲し貫通している微細孔を多数有しており、例えば孔径が0.015~1.0ミクロン、孔間隔が0.01~2.0ミクロンのものである。

【0037】本発明においては、例えば図10に示すように、微細孔を有するポーラスガラス7(母型)を該微細孔が単量体8で少なくとも部分的に充填されるように該単量体で被覆する。

【0038】本発明においては、実質的にすべての微細孔が単量体で充填されていてもよいし、微細孔のあるものが充填され、他のものが充填されていてもよいし、個々の微細孔が部分的に、例えば微細孔の容積の3分の1ないし3分の2が充填されていてもよい。

【0039】本発明において使用することができる単量体は、その単量体を重合したときに生成する重合体を溶剤、例えば有機溶剤で溶解することができるものである。

【0040】本発明において使用することができる単量体の例として、ビニル単量体、例えばアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチルのようなアクリル系単量体、例えばスチレンのようなビニル芳香族化合物を挙げることができる。

【0041】開環重合する単量体、例えばε-カプロラクタムを用いることもできる。

【0042】単量体の充填は、公知のいかなる方法を用いて行ってもよく、例えば単量体および重合開始剤の混合物を減圧雰囲気下でポーラスガラス上に滴下して、ポーラスガラス上に実質的な厚さ、例えば0.05ミクロン以上の厚さの単量体の層を形成させる。

【0043】本発明においては、ポーラスガラス7を被覆した単量体はその場で重合して重合体8を生成する(図10)。

【0044】本発明で使用する単量体は公知の方法で重合することができる。

【0045】本発明で使用するビニル単量体は、公知の開始剤、例えば過酸化ベンゾイルのような有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物を用いて重合してもよく、また紫外線のような放射線を照射して重合してもよい。

【0046】重合は、減圧下、大気圧下、加圧下のいずれにおいて行ってもよく、重合を促進するために加熱してもよい。

【0047】本発明においては、単量体をその場で重合させた後、重合体を溶解除去することなく、ポーラスガラスを溶解する。これにより、ポーラスガラスの微細孔と同一形状の重合体部分を有する重合体(ネガ型)が得られる(図11)。

【0048】ポーラスガラスは、例えばフッ化水素酸水溶液で溶解することができる。

【0049】本発明においては、重合体の細孔にゾル・ゲル法によって金属酸化物を生成する。

【0050】ゾル・ゲル法による金属酸化物の生成は、公知の方法で、例えば目的とする金属アルコキシド溶液を加水分解することによって行うことができる(図12)。重合体の溶解除去は、例えば有機溶剤を用いて行うことができる。

【0051】重合体がポリメタクリル酸メチルの場合は、有機溶剤としてケトン類、例えばアセトンを用いることができる。

【0052】以上説明したとおり、本発明により、ポーラスガラスの微細孔と少なくとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属酸化物多孔体を得ることができる(図13)。

【0053】本発明(方法B)によって得られる金属酸化物多孔体は、細孔径および細孔間隔の変動が小さく、しかも屈曲し貫通している微細孔を多数有している。

【0054】また、本発明で得られる金属酸化物多孔体は、精密濾過用フィルター、触媒およびその担体、センサー、電極、酵素担体、培養培地等として用いることができる。

【0055】本発明の方法(方法A及び方法B)により、以下の実施例に示す酸化チタン及び酸化アルミニウムの他、ゾル化可能な金属酸化物、例えば酸化ニオブ、二酸化珪素、酸化スズ、酸化タンタル、酸化ジルコニウム等の多孔体を得ることができる。

【0056】

【発明の効果】本発明により、従来の方法と比べて容易に微細孔を有する金属酸化物多孔体を得ることができる。

【0057】また、本発明により、細孔径および細孔間隔の変動が小さく、かつ実質的に互いに平行で独立しているまっすぐな細孔径を有する金属酸化物多孔体を得ることができる。

【0058】さらにまた、本発明により、細孔径および細孔間隔の変動が小さく、かつ屈曲し貫通した微細孔を多数有する金属酸化物多孔体を得ることができる。

【0059】

【実施例】

実施例1

アルミニウム板(15×30×0.5mm、Al純度99.99%)を陽極として、下記電解条件

| | | |
|-------|------|--------|
| 電解液組成 | シュウ酸 | 5.0g/l |
| 電解電圧 | 100V | 定電圧 |
| 電解温度 | 20°C | |
| 電解時間 | 2分 | |

で電解を行い、アルミニウム板上に、厚さ1.5μm、平均細孔径300Å、孔の平均間隔(孔と孔との間の最短距離の平均値)が約0.07μmのアルミニウム陽極酸化皮膜を生成させた。

【0060】次いで、上記アルミニウム陽極酸化皮膜を、下記エッティング条件

| | | |
|-----------|------|-------|
| エッティング液組成 | リン酸 | 50g/l |
| エッティング液温度 | 30°C | |
| エッティング時間 | 30分 | |

で処理した。

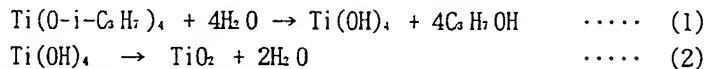
【0061】このエッティング処理により、上記アルミニウム陽極酸化皮膜の平均孔径は300Åから600Åに拡大した。

【0062】エッティング処理したアルミニウム陽極酸化皮膜を水洗し、乾燥した。

【0063】次いで、5重量%の過酸化ベンゾイルを含有するメタクリル酸メチル(MMA)を、真空中で上記アルミニウム陽極酸化皮膜上に滴下してMMAをアルミ

ニウム陽極酸化皮膜の微細孔に充填するとともにMMAでアルミニウム陽極酸化皮膜を被覆した。続いてMMAをアルミニウム陽極酸化皮膜とともに、40°Cで48時間加熱して重合し、アルミニウム陽極酸化皮膜上にポリメタクリル酸メチル（PMMA）を生成した。

【0064】上で得られたアルミニウム、アルミニウム陽極酸化皮膜、およびPMMAからなる複合体を飽和塩化第二水銀溶液（昇こう液）中に室温で30分浸漬してアルミニウムを溶解除去し、次いで磷酸・クロム酸混合液（8.5%磷酸3.5ml、三酸化クロム20g/1溶液）中に室温で3時間浸漬してアルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去して、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と実質的に同一の形（柱状）のPMMAを得た。（PMMAネガ型）



ゾル溶液への浸漬から乾燥までの操作を10回繰り返した。

【0069】この操作により酸化チタン層が図4を経て図5で示した厚さ（1.8μm）に生成した。

【0070】酸化チタン充填後、PMMAの重合体を室温で3時間アセトンに浸漬処理してPMMAを溶解除去し、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と実質的に同一の形状の微細孔を有する図（7）に相当する酸化チタン多孔体を得た。

【0071】この後、大気中500°Cで加熱処理を行うことにより、結晶性酸化チタン多孔質体（アナターゼ型）を得た。

【0072】得られた酸化チタン多孔体の表面を図8の写真で示し、その断面を図9の写真で示す。

【0073】実施例2

実施例1において酸化チタンゾル溶液を用いるかわりに酸化アルミニウムゾル溶液を以下の方法で調整した。

【0074】アルミニウムイソプロポキシド10.2gを80°Cの純水90gに加え、80°Cにて30分攪拌しアルミニウムアルコキシドの加水分解を行った。

【0075】次に、濃塩酸でpHを1.4ないし1.5に調整する。

【0076】続いて、上記酸化アルミニウムゾル溶液にPMMAネガ型を30分間浸漬し、細孔内に酸化アルミニウムゾルを浸透させた後、引き上げ、室温にて乾燥させた。

【0077】浸漬と乾燥を5回繰り返してPMMAネガ型の細孔内に酸化アルミニウムを充填させた。

【0078】その後、実施例1と同様にPMMAを溶解除去し、酸化アルミニウム多孔体を得た。

【0079】実施例3

母型とする多孔質ガラスは伊勢化学（株）製、平均細孔径0.3μm、厚さ約0.3mmのものを用いた。

【0080】実施例1と同様に、5重量%の過酸化ベン

この後、酸化チタンゾル溶液を以下の溶液Aに溶液Bを搅拌滴下して作製した。

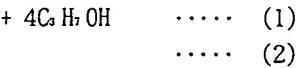
【0065】溶液A：チタンイソプロポキシド28.4gをエタノール100mlに溶解したもの。

【0066】溶液B：2N塩酸水溶液27mlを100mlエタノールに溶解したもの。次いで、充分な量の上記酸化チタンゾル溶液中にPMMAネガ型を10分間浸漬し、細孔内に酸化チタンゾル溶液を浸透させた後、引き上げ乾燥させた。

【0067】この工程は、下記化学反応式に示すとおり、加水分解反応（1）、脱水縮合反応（2）として説明される。

【0068】

【化1】



ゾイルを含有するMMAを真空下で上記多孔質ガラス上に滴下してMMAを多孔質ガラスの微細孔に充填した後、MMAを多孔質ガラスとともに、40°Cで48時間加熱して重合し、多孔質ガラス上にポリメタクリル酸メチル（PMMA）を得た。

【0081】この多孔質ガラスおよびPMMAからなる複合体を、20重量%フッ酸水溶液中に室温で約2週間浸漬することにより、多孔質ガラスを完全に溶解しPMMAのネガ型を得た。

【0082】この後、実施例1と同様に酸化チタンゾル溶液中にPMMAネガ型を浸漬し、ロータリーポンプを用いて0.1 Torrの真空下で5分間吸引し、酸化チタンゾル溶液を細孔内に浸透させた。

【0083】酸化チタン充填後、PMMAをアセトン中で溶解、除去し、多孔質ガラスの微細孔と同一の細孔構造を有する酸化チタン多孔体を得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はアルミニウム1上の、微細孔3を有するアルミニウム陽極酸化皮膜2を示す。

【図2】図2は図1に示した皮膜2の細孔に生成した重合体4を示す。

【図3】図3は図2に示すアルミニウム1およびアルミニウム陽極酸化皮膜2を溶解除去して得られる重合体4を示す。

【図4】図4は図3に示す重合体とゾル・ゲル法により生成した金属酸化物多孔体5を示す。

【図5】図5は図3に示す重合体とゾル・ゲル法により図4に示すよりもさらに生成した金属酸化物多孔体6を示す。

【図6】図6は図4に示す重合体を溶解除去して得られる金属酸化物多孔体5を示す。

【図7】図7は図5に示す重合体を溶解除去して得られる金属酸化物多孔体6を示す。

【図8】図8は本発明によって得られた酸化チタン多孔

体の表面を示す写真である。

【図9】図9は本発明によって得られた酸化チタン多孔体の断面を示す写真である。

【図10】図10はポーラスガラス7と細孔に充填された重合体8を示す。

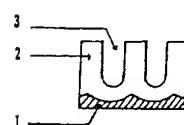
【図11】図11は図10に示すポーラスガラス7を溶

解除して得られる重合体8を示す。

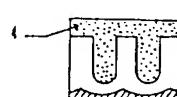
【図12】図12は図11に示す重合体8とゾル・ゲル法により生成した金属酸化物多孔体9を示す。

【図13】図13は図12に示す重合体8を溶解して得られる金属酸化物多孔体9を示す。

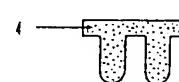
【図1】



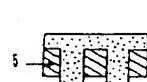
【図2】



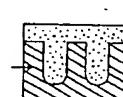
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】



【図7】



【図10】



【図8】



【図9】



【図11】



【図12】



【図13】

